

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241587

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl.

C09J 5/02

(21)Application number : 08-049242

(71)Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1996

(72)Inventor : AOYAMA MASAYUKI

**(54) WATER-BASED METAL SURFACE PRETREATMENT COMPOSITION FOR ENHANCING BONDING DURABILITY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water-based metal surface pretreatment composition which can markedly enhance the durability of bonding of a metal with an adhesive by mixing an epoxysilane coupling agent with an active-hydrogen aminosilane coupling agent in a specified ratio.

**SOLUTION:** This composition comprises a silane coupling agent (A) comprising at least one silane coupling compound having at least one epoxy group and a silane coupling agent (B) comprising at least one silane coupling agent having at least one active-hydrogen amino group in such amounts that the equivalent ratio of the epoxy groups of agent A to the active-hydrogen amino groups of agent B is in the range of 0.25/1 to 4/1. In using the composition, it is made of water-based, applied to the surface of a metallic material, and dried to form an undercoat on the surface. The coating weight of this undercoat is desirably 0.02-3.0g/m<sup>2</sup>.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 07.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) the adhesion endurance improvement which has the equivalent ratio of the epoxy group contained in said silane coupling agent (A), and the active-hydrogen content amino group contained in said silane coupling agent (B) within the limits of 0.25:1-4:1 including the silane coupling agent which consists of one or more sorts of silane coupling compounds which have one or more epoxy groups, and the silane coupling agent which consists of one or more sorts of silane-coupling compounds which have an active hydrogen content amino group beyond (B)1 piece -- service water -- a sex metal table presence processing agent constituent.

[Claim 2] adhesion endurance improvement according to claim 1 -- service water -- the adhesion endurance improvement characterized by making the aquosity processing liquid containing a sex metal table presence processing agent constituent adhere to a metallic material front face, drying this, and forming the under coat layer for adhesion -- public funds -- the group surface pretreatment approach.

[Claim 3] The metal table presence art according to claim 2 which controls the coating weight of said under coat layer for adhesion to 0.002 - 3.0 g/m<sup>2</sup>.

[Claim 4] The metal table presence art according to claim 2 which controls pH of said aquosity processing liquid to 4.0-10.0.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPD and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention — adhesion endurance improvement — service water — it is related with a sex metal table presence processing agent constituent and the pretreatment approach. The aqosity metal table presence processing agent constituent and the pretreatment approach of this invention can promote remarkably the adhesion endurance when pasting up a metal with adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] A means to use welding and \*\*\*\* generally is conventionally used for junction to a metal, a metal, and a nonmetal. However, when these means were used, the deformation force is applied to the joined metallic material, it is easy to concentrate the stress distribution of a metallic material near a joint and mechanical fatigue is given to a joint, there is a problem that reinforcement falls. In order to solve such a problem, the joining with glue method is applied recently. However, it is performed that the junction by adhesives pretreats to a surface of metal in order that early bond strength may fixed-size these according to a metal surface state, since dispersion and its adhesion endurance also fall.

[0003] It is thought that bond strength generally generates the adhesion using adhesives by the intermolecular attractive force and hydrogen bond in an interface of the surface of metal and adhesives to join. Therefore, it is necessary to remove the impurity and foreign matter which exist in the surface of metal which should be pasted up, and to defecate this. The approach using an acid, alkali, or an organic solvent as a method of defecating such a surface of metal — and the physical or chemical grinding method etc. is learned.

[0004] However, in actual metal bonding, since environmental factors, such as a load applied to adhesion temperature, humidity, and a list at a part for a joint, involve intricately, it is difficult to acquire sufficient adhesion endurance only by defecation of the surface of metal which should be joined. Therefore, before applying adhesives to a metal from before, pretreating chromate treatment, phosphating, or priming to this surface of metal is performed.

[0005] For example, the method of raising the bond strength of insulating support and a resistive layer is indicated by forming in JP,7-120569.B the resistive layer which consists of alloys, such as nickel, Cr, and Fe, on the surface of copper foil, forming the clo mate layer containing chromium on it, and preparing a silane coupling agent layer on it further. However, by this approach, although formation of a clo mate layer is indispensable requirements, the chromium content waste fluid generated from this chromate treatment produces the problem that it must process so that an environmental problem may not be produced.

[0006] Moreover, the pretreatment approach of raising the adhesive property of a surface of metal is indicated by applying to a surface of metal the solution which contains the Pori epoxy compound, polyamine compound, and a silane coupling agent as a primary primer, applying to JP,2-28449.B the urethane prepolymer which contains an isocyanate radical as a secondary primer on it, and applying urethane elastomer on it further. However, since productive efficiency becomes low including many spreading processes, this pretreatment approach is not desirable as the industrial approach.

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2007/06/14

[0007] Therefore, development of the metal table presence processing agent which can increase adhesion endurance remarkably by insurance and simple actuation, and the pretreatment approach was desired strongly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the adhesion endurance improvement whose this invention can solve the trouble that adhesion endurance is low, in the conventional technique — service water — it is going to offer a sex metal table presence processing agent constituent and the pretreatment approach.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of coming examination in piles wholeheartedly that many of these problems should be solved, by using together the silane coupling agent which has a reactant functional group, and the silane coupling agent which has this functional group and other functional groups which react, this invention persons find out that the adhesion endurance of a surface of metal may be promoted remarkably, and came to complete this invention.

[0010] adhesion endurance improvement of this invention — service water — the silane coupling agent which a sex metal table presence processing agent constituent becomes from one or more sorts of silane coupling compounds which have an epoxy group beyond (A)1 piece — And the epoxy group contained in said silane coupling agent (A) including the silane coupling agent which consists of one or more sorts of silane coupling compounds which have an active water content amino group beyond (B)1 piece. It is characterized by equivalent ratio with the active hydrogen content amino group contained in said silane coupling agent (B) being within the limits of 0.25:1-4:1.

[0011] adhesion endurance improvement of this invention — public funds — the group surface pretreatment approach — adhesion endurance improvement according to claim 1 or 2 — service water — it is characterized by making the aqosity processing liquid containing a sex metal table presence processing agent constituent adhere to a metallic material front face, drying this, and forming the under coat layer for adhesion.

[0012] In the metal table presence art of this invention, it is desirable to control the coating weight of said under coat layer for adhesion to 0.002 - 3.0 g/m<sup>2</sup>.

[0013] In the metal table presence art of this invention, it is desirable to control the pH value of said aqosity processing liquid to 4.0-10.0.

[0014]

[Embodiment of the Invention] adhesion endurance improvement of this invention — service water — the configuration of a sex metal table presence processing agent constituent is explained to a detail in the following. adhesion endurance improvement of this invention — service water — a sex metal table presence processing agent constituent contains two sorts of silane coupling agents (A) which have a functional group which is different in \*\*, and (B). A silane coupling agent (A) consists of one or more sorts of silane coupling compounds (a) which have one or more epoxy groups, and a silane coupling agent (B) consists of one or more sorts of silane coupling compounds (b) which have one or more active hydrogen content amino groups. [0015] Although there is no limitation according to rank in a silane coupling compound (a) and the class of (b) as long as they have a predetermined functional group and can react to \*\*, it can choose from the following compound, for example.

(a) The silane coupling compound 3-glycidypropyltrimethoxysilane which has an epoxy group, 3-glycidypropylmethylmethoxysilane, the amino-group content silane coupling compound N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl dimethoxysilane which has 2-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyl TOERI methoxysilane (b) active hydrogen, N-(aminoethyl)3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane [0016] The aqosity pretreatment agent constituent of this invention can prepare the above-mentioned silane coupling agent (A) and (B) by dissolving or distributing water, such as alcohol, for example, a methanol, ethanol, propanol, and a butanol. A silane coupling agent (A) and the blending ratio of coal of (B) are set up so that the equivalent ratio to the active hydrogen content amino group contained in the silane coupling agent (B) of the epoxy group contained in a silane coupling agent (A) may be 0.25:1-4:1, and it may be 0.75:1 to 1.25:1 preferably. The membrane formation nature of the pretreatment agent constituent with which

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2007/06/14

the equivalent ratio to these silane coupling agents (A) and the active hydrogen content amino group of the epoxy group in (B) is obtained less than by 0.25:1 becomes a defect, and the adhesion endurance which is the purpose of this invention is not fully increased. Moreover, if said equivalent ratio exceeds 4:1, membrane formation nature will become a defect like the above. [0017] As for a silane coupling agent (A) and the sum density of (B), in the aqosity metal table presence processing agent constituent of this invention, it is desirable that it is 0.2 - 60 % of the weight. Such a silane coupling agent (A) and the pretreatment agent constituent which has (B) sum density can be used for the pretreatment approach of this invention as aqosity processing liquid, without diluting this suitably bywater or diluting it.

[0018] adhesion endurance improvement of this invention -- in the group surface pretreatment approach, prepare aqosity processing liquid from said aqosity metal table presence processing agent constituent, this aqosity processing liquid is made to adhere on the surface of a metallic material, this is dried, and the under coat layer for adhesion is formed. As for the silane coupling agent in the aqosity processing liquid used for this invention approach (A), and the sum density of (B), it is desirable that it is 0.2 - 30 % of the weight, and it is more desirable that it is 1 - 20 % of the weight. When the sum density of the silane coupling agent in aqosity processing liquid (A) and (B) is less than 0.2 % of the weight, the amount of the under coat layer formed may become inadequate, therefore an adhesive property and an adhesion endurance enhancement effect may become inadequate. Moreover, when it exceeds 30 % of the weight, the thickness of an under coat layer may become excessive and an adhesive property and an adhesion endurance enhancement effect may become inadequate on the contrary.

[0019] As for pH of the metal table presence processing agent constituent content aqosity processing liquid of this invention approach, being controlled by 4.0-10.0 is desirable, and it is more desirable. [ of the range of pH 6.0-9.0 ] The membrane formation nature of aqosity processing liquid may be checked with the superfluous metal ion with which it becomes excessive with which etching pH of aqosity processing liquid to a surface of metal less than by 4.0, and it is eluted. Moreover, if pH of aqosity processing liquid exceeds 10.0, since the adhesion of the under coat layer for adhesion and surface of metal which are formed will become a defect, sufficient adhesion endurance may not be acquired. Although there is especially no limitation in the source of supply of the approach and the quality of an additive which adjust pH of aqosity processing liquid, and an addition, it is desirable to use phosphoric acid, a nitric acid, fluoric acid, a silicofluoric acid, a titanium hydrofluoric acid, a zirconium hydrofluoric acid, or an organic acid for pH adjustment. Furthermore, a metal ion can be used together in order to tune pH finely. For this purpose, it is desirable to use nickel ion, manganese ion, cobalt ion, zinc ion, magnesium ion, titanium ion, and zirconium ion. Moreover, a film strength can also be adjusted by making organic resin contain into aqosity processing liquid. These additives may be added, in case it may be contained in the metal table presence processing agent constituent or aqosity processing liquid is adjusted.

[0020] In this invention approach, aqosity processing liquid is applied to a metallic material front face, it dries and the under coat layer for adhesion is formed on a metallic material front face. As for the amount of coats of this under coat layer for adhesion, it is desirable that it is 0.002 - 3.0 g/m<sup>2</sup>, and it is 0.005 - 2.0 g/m<sup>2</sup> more preferably. When the adhesive property of the under coat layer and adhesives with which the amount of coats of an under coat layer is obtained by less than two 0.002 g/m may become inadequate and it exceeds 3.0 g/m<sup>2</sup>, the adhesion of a surface of metal and an under coat layer may become inadequate.

[0021] Although there is especially no limitation in the class of metallic material used for this invention approach, cold rolled sheet steel, a zinc content metal plating steel plate, an aluminum plate, a stainless steel plate, etc. can be used, for example. Chemical conversion, such as phosphate processing and chromate treatment, may be performed before pretreatment to these metallic materials. The class of chemical conversion, extent, etc. can be suitably chosen according to the class of metallic material. There is no limitation according to rank in the approach of making aqosity processing liquid adhering to a metallic material front face, for example, dip coating, a spray method, the roll coat method, etc. can be used. Moreover, although there is especially no limitation also about pretreatment temperature and time amount, generally

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2007/06/14

in the temperature of 10-80 degrees C, it is desirable to give proper time amount, for example, pretreatment for 0.1 - 10 seconds.

[0022] Using the pretreatment agent constituent of this invention, by using proper adhesives, for example, phenol system adhesives, urethane system adhesives, acrylic adhesives, epoxy system adhesives, etc., firmly, the metallic material pretreated by this invention approach has high adhesion endurance, and is pasted up. The metallic material pretreated by this invention is stuck not only with other metallic materials but with other rigid ingredients, for example, polyolefine system resin, vinyl chloride system resin, ethylene and vinyl acetate system resin, a polyester system resin film, a ceramic ingredient, etc., and can be applied to manufacture of the charge of a metal laminate material with high adhesion endurance.

[0023] The mechanism which the adhesion endurance on the front face of a metallic material increases remarkably by surface pretreatment of this invention is considered as follows. Usually, if spreading desiccation of a kind of silane coupling agent content aqosity processing liquid is carried out on a metallic material front face, - OH radical generated by hydrolysis of a silane coupling agent will form a surface of metal and oxane association, and the functional group which is further affinitive to an organic material will react with the adhesives applied to this pretreatment front face. Thus, in the formed conventional adhesion, since invasion of moisture cannot be positively controlled to the interface of adhesives and a surface of metal, even if early bond strength is good, the adhesion endurance becomes inadequate. On the other hand, securing said advantage of a silane coupling agent by using the silane coupling agent (A) which has the functional group which reacts mutually, and which is different from each other in pretreatment of this invention, and (B) Since a part of functional group which is different in \*\* reacts mutually at the time of desiccation, and a precise continuation coat is formed and this sticks to a surface of metal firmly, the under coat layer for adhesion obtained if the outstanding barrier effectiveness is demonstrated and it is pasted up with adhesives, early bond strength and adhesion endurance can both be promoted remarkably.

[0024]

[Example] Although the following example explains this invention further, especially the range of this invention is not limited by these examples. In the following example and the example of a comparison, the following metallic material was used and this metallic material was defecated by the following approach.

[0025] 1. Metallic Material (\*\*) -- Cold Rolled Sheet Steel (it is Described as 1.0Mm of Commercial Board Thickness, JIS G3141 SPCC, and Following SPC Material)  
(b) Zinc content metal plating steel plate (the double-sided electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of 1.0mm of commercial board thickness: describe it as metsuke amount 20 g/m<sup>2</sup> and following EG material)  
(c) Aluminum plate (it is described as A1100 of 1.5mm of commercial board thickness, and following aluminum material)  
(d) Stainless steel plate (it is described as SUS304 of 1.0mm of commercial board thickness, and following SUS material)

[0026] 2. Spray processing of the clarification approach aforementioned metallic material front face of a metallic material was carried out on the conditions for processing temperature:60 degree C, and processing-time:20 seconds using (trademark:PAKO cleaner N364S, the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make, and the drugs concentration:20g/l) of a strong-base system degreaser, and dust and the oil adhering to a front face were removed. Next, tap water washed the alkalinity which remains on the front face, and the base front face was defecated  
[0027] After using the reaction type iron phosphate finishing agent (trademark: PARUJOSU - 1077, the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make, drugs concentration:50g/l) for the SPC material by which surface defecation was carried out by the example 1 aforementioned approach and performing spray processing to it on the conditions for processing temperature:60 degree C, and processing-time:60 seconds, tap water washed the iron phosphate surface treatment liquid which remains on this SPC material front face. The SPC material by which chemical conversion was carried out as mentioned above was dissolved in 2.4 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and 4.4 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen

[http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi\\_ejie](http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie)

2007/06/14

content amino group of an epoxy group = 0.5:1) of gamma-aminopropyl triethoxysilane, 10 % of the weight of methanols was dissolved in deionized water, it was immersed in the prepared pretreatment liquid, and the ridge according to a ringer roll for being taken out was given, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C. pH of said pretreatment liquid was 6.3.

[0028] The SPC material defecated by the example 2 aforementioned approach was dissolved in 9.4 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and 4.4 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 2:1) of gamma-aminopropyl triethoxysilane, 10 % of the weight of methanols was dissolved in deionized water, and after being immersed in the pretreatment liquid further adjusted to pH5.0 with the acid phosphoric acid zinc water solution, standing of this was pulled up and carried out for 1 minute, and then, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0029] The reaction type clo mate agent (trademark: gin chromium -3367, the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make, drugs concentration:86g/L) was used for EG material defecated by the example 3 aforementioned approach, spray processing was performed in the conditions for processing temperature:50 degree C, and processing-time:10 seconds, and tap water washed the processing side. EG material by which chromate treatment was carried out as mentioned above was dissolved in 14.1 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and 4.4 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 3:1) of gamma-aminopropyl triethoxysilane, 10 % of the weight of methanols was dissolved in deionized water, it was immersed in the pretreatment liquid adjusted to pH8.0 with phosphoric acid, and standing of this was pulled up and carried out for 20 seconds, and then, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0030] On the front face of aluminum material defecated by the example 4 aforementioned approach, 0.44 % of the weight of gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, 0.41 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 0.5:1) of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, And 10 % of the weight of methanols is dissolved in deionized water, and it is H2 ZrF6. The pretreatment liquid adjusted to pH7.0 was applied using the No.3 bar coat, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0031] aluminum material defecated by the example 5 aforementioned approach 13.2 % of the weight of gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, 4.1 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 1.5:1) of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, And 10 % of the weight of methanols is dissolved in deionized water, and it is H2 ZrF6. It was immersed in the pretreatment liquid adjusted to pH7.5, this was pulled up and it put for 1 minute, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0032] On the front face of the SUS material defecated by the example 6 aforementioned approach, 6.6 % of the weight of gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, 2.1 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 1.5:1) of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, And 10 % of the weight of methanols was dissolved in deionized water, the pretreatment liquid adjusted to pH6.0 by HF was applied using the No.3 bar coat, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0033] The SUS material defecated by the example 7 aforementioned approach 9.4 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 4.7 % of the weight (equivalent ratio to the active hydrogen content amino group of an epoxy group = 1:1) of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, And 10 % of the weight of methanols is dissolved in deionized water, and it is H2 TIF5. It was immersed in the pretreatment liquid adjusted to pH9.0, this was pulled up and it put for 1 minute, and then, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0034] It was immersed in the comparison processing liquid prepared by dissolving the SPC material by which defecation and iron phosphate processing were carried out like example of comparison 1 example 1 in 12.0 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and

[http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2007/06/14

dissolving 10 % of the weight of methanols in deionized water, and after pulling up this and draining off water with a ringer roll, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0035] It was immersed in the comparison processing liquid prepared by dissolving EG material by which defecation and reaction chromate treatment were carried out like example of comparison 2 example 3 in 18.0 % of the weight of N-(beta-aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, and dissolving 10.0 % of the weight of methanols in deionized water, this was pulled up and it put for 1 minute, and then, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0036] It was immersed in the comparison processing liquid prepared by dissolving aluminum material defecated by the example of comparison 3 aforementioned approach in 3.0 % of the weight of gamma-aminopropyl triethoxysilane, and dissolving 10.0 % of the weight of methanols in deionized water, this was pulled up, the ridge with a ringer roll was given, and then, this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0037] The comparison processing liquid prepared by dissolving 5.0 % of the weight of gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 10 % of the weight of methanols in deionized water was applied to the front face of the SUS material defecated by the example of comparison 4 aforementioned approach using the No.3 bar coat, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0038] 12.1 % of the weight of gamma-aminopropyl triethoxysilane and the comparison processing liquid prepared by dissolving 10 % of the weight of methanols in deionized water were applied to the front face of the SUS material defecated by the example of comparison 5 aforementioned approach using the No.3 bar coat, and this was dried so that attainment board temperature might become 80 degrees C.

[0039] The following test was presented with the silane coupling agent pretreatment metallic material produced by the test above-mentioned examples 1-7 and the examples 1-5 of a comparison.

(1) The metallic material with which production pretreatment of the evaluation test panel was carried out was cut into 100mmx25mm size, the adhesives which mixed 2 liquid type epoxy adhesives AZ15 (base resin) and HZ15 (curing agent) (both a trademark, Ciba-Geigy make) in proportion of heavy quantitative ratio AZ15:HZ 15= 100:30, and were prepared on the 25mmx12.5mm [ of the tip of a specimen ] part of two sheets were applied, and it dried. The part to which adhesives were applied was piled up, and it fixed with a clip, it was left at the room temperature for ten days, and the adhesion specimen was produced. The hauling shear test after highly humid processing was performed after high temperature processing to this adhesion specimen the following first stages.

[0040] (2) Using the universal testing machine of an early hauling shear strength rice store factory, the initial bond strength (hauling shear strength) of an adhesion specimen was measured 5 times, and the average was computed.

[0041] (3) After leaving an after [ high temperature processing ] hauling shear strength adhesion specimen in an ambient atmosphere with a temperature of 80 degrees C for 10 minutes, the hauling shear strength was measured 5 times like the above, and the average was computed.

[0042] (4) After leaving the hauling shear strength adhesion specimen after highly humid processing for 30 days in the ambient atmosphere of the temperature of 45 degrees C, and 95% of relative humidity, the hauling shear strength was measured 5 times like the above within 4 hours, and the average was calculated.

[0043] (5) The amount of coats of the pretreatment under coat layer formed in each of the amount of coats aforementioned example and the example of a comparison was measured as follows. The silicone content in the under coat layer of the pretreated specimen was measured with the fluorescent X-ray method, and total coat weight was computed from this measured value and the chemical structure of the used silane coupling agent.

[0044] The above-mentioned test result is shown in Table 1.

[Table 1]

[http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi.ejie](http://www4.ipd.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie)

2007/06/14

(表1) テスト結果

項目 No.	金属材料	皮膜量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	初期引張り強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	高温後引張り強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	高温後引張り強さの向上率 (%)
1	SPC	0.015	225	205	178
2	SPC	0.84	230	210	189
3	EG	1.98	235	208	195
4	Al	0.01	232	199	177
5	Al	2.08	230	203	181
6	SUS	0.52	229	204	169
7	SUS	1.70	240	212	151
1	SPC	0.18	230	183	113
2	EG	2.16	227	178	134
3	Al	0.05	226	189	106
4	SUS	0.30	238	191	55
5	SUS	0.76	232	194	72

(注) (1), ... 5回の測定結果の平均値

[0045] Both the pretreatment metallic materials obtained by the pretreatment agent constituent and the pretreating method of this invention showed the result with the good shear strength after high temperature processing and highly humid processing not to mention early initial shear reinforcement in adhesives adhesion so that clearly from the result of Table 1. However, in the examples 1-5 of a comparison, the hauling shear test after highly humid processing of the obtained pretreatment specimen was clearly poor.

[0046]

[Effect of the Invention] adhesion endurance improvement of this invention -- service water -- the bond strength especially under a high-humidity/temperature condition of the metallic material pasted up with adhesives can be made to be able to carry out \*\*\*\*\* improvement, and a sex metal table processing agent constituent and the pretreatment approach can be used fully corresponding to the spec. demanded from diversification of an adhesion application in recent years.

[Translation done.]

**WATER-BASED METAL SURFACE PRETREATMENT COMPOSITION FOR  
ENHANCING BONDING DURABILITY**

**Publication number:** JP9241587  
**Publication date:** 1997-09-16  
**Inventor:** AOYAMA MASAYUKI  
**Applicant:** NIHON PARKERIZING  
**Classification:**  
**- International:** C09J5/02; C09J5/02; (IPC1-7): C09J5/02  
**- European:**  
**Application number:** JP19960049242 19960306  
**Priority number(s):** JP19960049242 19960306

**Report a data error here**

**Abstract of JP9241587**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a water-based metal surface pretreatment composition which can markedly enhance the durability of bonding of a metal with an adhesive by mixing an epoxysilane coupling agent with an active-hydrogen aminosilane coupling agent in a specified ratio. **SOLUTION:** This composition comprises a silane coupling agent (A) comprising at least one silane coupling compound having at least one epoxy group and a silane coupling agent (B) comprising at least one silane coupling agent having at least one active-hydrogen amino group in such amounts that the equivalent ratio of the epoxy groups of agent A to the active-hydrogen amino groups of agent B is in the range of 0.25/1 to 4/1. In using the composition, it is made of water-based, applied to the surface of a metallic material, and dried to form an undercoat on the surface. The coating weight of this undercoat is desirably 0.02-3.0g/m<sup>2</sup>.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 10

【添付書類】

刊行物 10



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241587

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int. Cl.  
C09J 5/02識別記号  
JGNF I  
C09J 5/02

JGN

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平8-49242

(22) 出願日 平成8年(1996)3月6日

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 青山 雅之

東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本  
パーカライジング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54) 【発明の名称】 接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 金属材料の接着剤による接着耐久性を増進する前処理剤組成物および前処理方法の提供。

【解決手段】 エポキシ基含有シランカップリング剤 (A) と、活性水素を有するアミノ基含有シランカップリング剤 (B) とを、エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比が、0.25:1~4:1になるように含有している前処理剤組成物から、好ましくはpH=4~10の水性前処理液を調製し、この前処理液を金属材料表面に付着させ、乾燥して、好ましくは0.002~3.0 g/m<sup>2</sup>の接着用アンダーコート層を形成する。



(2)

特開平9-241587

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1個以上のエポキシ基を有する1種以上のシランカップリング化合物からなるシランカップリング剤、および (B) 1個以上の活性水素含有アミノ基を有する1種以上のシランカップリング化合物からなるシランカップリング剤を含み、前記シランカップリング剤 (A) に含まれるエポキシ基と、前記シランカップリング剤 (B) に含まれる活性水素含有アミノ基との当量比が0.25:1~4:1の範囲内にある、接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物を含む水性処理液を、金属材料表面に付着させ、これを乾燥して接着用アンダーコート層を形成することを特徴とする、接着耐久性増進用水性金属表面前処理方法。

【請求項3】 前記接着用アンダーコート層の付着量を0.002~3.0g/m<sup>2</sup>にコントロールする、請求項2に記載の金属表面前処理方法。

【請求項4】 前記水性処理液のpHを4.0~10.0にコントロールする、請求項2に記載の金属表面前処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物および前処理方法に関するものである。本発明の水性金属表面前処理剤組成物および前処理方法は、金属を接着剤により接着するときの接着耐久性を著しく増進させることができる。

【0002】

【従来の技術】従来より金属と金属または金属と非金属との接合には、一般に溶接やねじを用いる手段が用いられている。しかしこれらの手段を用いると、接合された金属材料に変形力をかけたとき、金属材料の応力分布が接合部付近に集中しやすく、また接合部に機械的な疲労を与えると強度が低下するという問題がある。このような問題を解消するために、最近では接着接合法が適用されている。しかしながら、接着剤による接合は、金属の表面状態によって、初期の接着強度がばらつき、かつその接着耐久性も低下するので、これらを一定化するために、金属表面に前処理を施すことが行われている。

【0003】一般に接着剤を用いる接着は、接合する金属表面と接着剤との界面における分子間引力および水素結合によって、接着強度が発生するものと考えられている。したがって、接着すべき金属表面に存在する不純物や異物を除去し、これを清浄化する必要がある。このような金属表面の清浄化法としては、酸、アルカリ、または有機溶剤を用いる方法、および物理的、又は化学的研磨などが知られている。

【0004】しかしながら、実際の金属接着においては、接着温度や湿度、並びに接合部分にかかる荷重など

の環境要因が複雑に関与するので、接合すべき金属表面の清浄化のみにより十分な接着耐久性を得ることは困難である。そのため、以前から接着剤を金属に塗布する前に、この金属表面にクロメート処理、りん酸塩処理、又はプライマー処理などの前処理を施すことが行われている。

【0005】例えば特公平7-120569号公報には、銅箔の表面には、Ni、Cr、Feなどの合金からなる抵抗層を形成し、その上にクロムを含有するクロメート層を形成し、さらにその上にシランカップリング剤層を設けることにより、絶縁支持体と抵抗層との接着強度を向上させる方法が開示されている。しかし、この方法では、クロメート層の形成が必須要件であるが、このクロメート処理から発生するクロム含有廃液は、環境問題を生じないように処理しなければならないという問題を生ずる。

【0006】また、特公平2-28449号公報には、一次プライマーとしてポリエポキシ化合物、ポリアミン化合物及びシランカップリング剤を含有する溶液を金属表面に塗布し、その上に二次プライマーとしてイソシアネート基を含有するウレタンプレポリマーを塗布し、更にその上にウレタンエラストマーを塗布することにより金属表面の接着性を向上させる前処理方法が開示されている。しかしながらこの前処理方法は、多数の塗布工程を含み、生産効率が低くなるので、工業的方法としては好ましくない。

【0007】従って、安全且つ簡易な操作により接着耐久性を著しく増進することができる金属表面前処理剤および前処理方法の開発が強く望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術において、接着耐久性が低いという問題点を解決できる、接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物および前処理方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの諸問題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、反応性官能基を有するシランカップリング剤と、この官能基と反応する他の官能基を有するシランカップリング剤とを併用することにより、金属表面の接着耐久性を著しく増進させ得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物は (A) 1個以上のエポキシ基を有する1種以上のシランカップリング化合物からなるシランカップリング剤、および (B) 1個以上の活性水素含有アミノ基を有する1種以上のシランカップリング化合物からなるシランカップリング剤を含み、前記シランカップリング剤 (A) に含まれるエポキシ基と、前記シランカップリング剤 (B) に含まれる活性水素含有アミノ基との当量比が0.25:1~4:1の範囲内にあることを特徴

( 3 )

特開平9-241587

3

とするものである。

【0011】本発明の接着耐久性増進用金属表面前処理方法は請求項1又は2に記載の接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物を含む水性処理液を、金属材料表面に付着させ、これを乾燥して接着用アンダーコート層を形成することを特徴とするものである。

【0012】本発明の金属表面前処理方法において、前記接着用アンダーコート層の付着量を0.002～3.0g/m<sup>2</sup>にコントロールすることが好ましい。

【0013】本発明の金属表面前処理方法において、前記水性処理液のpH値を4.0～10.0にコントロールすることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の接着耐久性増進用金属表面前処理剤組成物の構成を下記において詳細に説明する。本発明の接着耐久性増進用金属表面前処理剤組成物は、互に異なる官能基を有する2種のシランカップリング剤(A)および(B)を含むものである。シランカップリング剤(A)は、1個以上のエポキシ基を有する1種以上のシランカップリング化合物(a)からなるものであり、シランカップリング剤(B)は、1個以上の活性水素含有アミノ基を有する1種以上のシランカップリング化合物(b)からなるものである。

【0015】シランカップリング化合物(a)および(b)の種類には、それらが、所定の官能基を有し、互に反応し得る限り、格別の限定はないが、例えば下記化合物から選択することができる。

(a) エポキシ基を有するシランカップリング化合物  
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-

(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン

(b) 活性水素を有するアミノ基含有シランカップリング化合物  
N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン

【0016】本発明の水性前処理剤組成物は、上記シランカップリング剤(A)および(B)をアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、およびブタノールなど、または水に溶解または分散させることにより調製することができる。シランカップリング剤

(A)および(B)の配合割合は、シランカップリング剤(A)中に含まれるエポキシ基の、シランカップリング剤(B)中に含まれる活性水素含有アミノ基に対する当量比が、0.25:1～4:1であるように、好ましくは0.75:1～1.25:1であるように設定される。これらのシランカップリング剤(A)および(B)中のエポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比

が0.25:1未満では、得られる前処理剤組成物の成膜性が不良になり、本発明の目的である接着耐久性が十分に増進されない。また前記当量比が4:1を越えると上記と同様に成膜性が不良になる。

【0017】本発明の水性金属表面前処理剤組成物において、シランカップリング剤(A)および(B)の合計濃度は、0.2～60重量%であることが好ましい。このようなシランカップリング剤(A)、(B)合計濃度を有する前処理剤組成物は、これを水により適宜に希釈し、又は希釈せずに、本発明の前処理方法に、水性処理液として用いることができる。

【0018】本発明の接着耐久性増進用金属表面前処理方法において、前記水性金属表面前処理剤組成物から水性処理液を調製し、この水性処理液を金属材料の表面に付着させ、これを乾燥して、接着用アンダーコート層を形成する。本発明方法に用いられる水性処理液中のシランカップリング剤(A)および(B)の合計濃度は、0.2～30重量%であることが好ましく、1～20重量%であることがより好ましい。水性処理液中のシランカップリング剤(A)、(B)の合計濃度が、0.2重量%未満であると、形成されるアンダーコート層の量が不十分になり、従って、接着性および接着耐久性増進効果が不十分になることがある。また、それが30重量%を超えると、アンダーコート層の厚さが過大になり、却って、接着性および接着耐久性増進効果が不十分になることがある。

【0019】本発明方法の金属表面前処理剤組成物含有水性処理液のpHは4.0～10.0にコントロールされることが好ましく、pH6.0～9.0の範囲がより好ましい。水性処理液のpHが4.0未満では、金属表面に対するエッチングが多量となり、溶出してくる過剰の金属イオンにより水性処理液の成膜性が阻害されることがある。また、水性処理液のpHが10.0を越えると、形成される接着用アンダーコート層と金属表面との密着性が不良になるため、十分な接着耐久性が得られないことがある。水性処理液のpHを調整する方法、添加物質の供給源、および添加量には特に限定はないが、pH調整のためにりん酸、硝酸、フッ酸、ケイフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、ジルコニウムフッ化水素酸、又は有機酸を用いるのが好ましい。更にpHの微調整を行うために、金属イオンを併用することができる。この目的のためにはニッケルイオン、マンガンイオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、チタンイオン及びジルコニウムイオンを用いるのが好ましい。また、水性処理液中に、有機樹脂を含有させることにより、皮膜強度を調整することもできる。これらの添加剤は、金属表面前処理剤組成物中に含まれていてもよく、或は、水性処理液を調整する際に添加されてもよい。

【0020】本発明方法において、水性処理液を金属材料表面に塗布し、乾燥して、金属材料表面上に接着用ア

(4)

特開平9-241587

5

ンダーコート層を形成する。この接着用アンダーコート層の皮膜量は $0.002 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $0.005 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。アンダーコート層の皮膜量が $0.002 \text{ g/m}^2$ 未満では、得られるアンダーコート層と接着剤との接着性が不十分になることがあり、また、それが $3.0 \text{ g/m}^2$ を越えると、金属表面とアンダーコート層との密着性が不十分になることがある。

【0021】本発明方法に用いられる金属材料の種類には特に限定はないが、例えば冷延鋼板、亜鉛含有金属めっき鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板などを用いることができる。これらの金属材料に対して、前処理前にリン酸塩処理、クロメート処理等の化成処理を施してもよい。化成処理の種類、程度などは、金属材料の種類により適宜選択することができる。金属材料表面に水性処理液を付着させる方法には格別の限定はなく、例えば浸漬法、スプレー法、ロールコート法等が使用できる。また、前処理温度、および時間についても特に限定はないが、一般に $10 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度において、適宜な時間、例えば $0.1 \sim 10$ 秒間の前処理を施すことが好ましい。

【0022】本発明の前処理剤組成物を用い、また本発明方法により前処理された金属材料は、適宜の接着剤、例えば、フェノール系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、およびエポキシ系接着剤などを用いることにより、強固に、かつ高い接着耐久性をもって、接着される。本発明により前処理された金属材料は、他の金属材料のみではなく、他の剛性材料、たとえばポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、エチレン・酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂フィルム、セラミック材料などと貼り合せて、接着耐久性の高い金属ラミネート材料の製造に应用することができる。

【0023】本発明の表面前処理により金属材料表面の接着耐久性が著しく増進するメカニズムは次のように考えられる。通常一種のシランカップリング剤含有水性処理液を金属材料表面に塗布乾燥すると、シランカップリング剤の加水分解により生成した $\text{-OH}$ 基が金属表面とオキサン結合を形成し、更に有機材料に対し親和性のある官能基が、この前処理表面に塗布された接着剤と反応する。このようにして形成された従来の接着においては、接着剤と金属表面との界面に水分の侵入を積極的に抑制することができないため、初期の接着強度は良好であっても、その接着耐久性は不十分になる。これに対して、本発明の前処理においては、互いに反応する相異なる官能基を有するシランカップリング剤(A)および(B)を用いることにより、シランカップリング剤の前記反応点を確保したままで、互に異なる官能基の一部が乾燥時に互いに反応して、かつ緻密な連続皮膜を形成し、これが金属表面に強固に密着するため、得られる接着用アンダーコート層は、すぐれたバリアー効果を発揮し、

6

それを接着剤により接着すると初期の接着強度と接着耐久性とをともに著しく増進させることができる。

【0024】

【実施例】本発明を下記実施例によりさらに説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例により特に限定されるものでない。下記実施例および比較例において、下記金属材料を使用し、この金属材料を下記方法により清浄化した。

【0025】1. 金属材料

(イ) 冷延鋼板(市販の板厚 $1.0 \text{ mm}$ , JIS G3141 SPCC, 以下SPC材と記す)

(ロ) 亜鉛含有金属めっき鋼板(市販の板厚 $1.0 \text{ mm}$ の両面電気亜鉛めっき鋼板: 目付量 $20 \text{ g/m}^2$ , 以下EG材と記す)

(ハ) アルミニウム板(市販の板厚 $1.5 \text{ mm}$ のA1100, 以下A1材と記す)

(ニ) ステンレス鋼板(市販の板厚 $1.0 \text{ mm}$ のSUS304, 以下SUS材と記す)

【0026】2. 金属材料の清浄方法

前記金属材料表面を、強アルカリ系脱脂剤の(商標: パーコクリーナー-N364S, 日本パーカライジング

(株)製、薬液濃度:  $20 \text{ g/l}$ リットル)を用い、処理温度:  $60^\circ\text{C}$ 、処理時間:  $20$ 秒の条件でスプレー処理し、表面に付着しているゴミや油を除去した。次に表面に残存しているアルカリ分を水道水により洗浄し、基体表面を清浄化した。

【0027】実施例1

前記方法により表面清浄化されたSPC材に、反応型りん酸鉄表面処理剤(商標: パルボスー1077, 日本パーカライジング(株)製、薬液濃度:  $50 \text{ g/l}$ リットル)を用いて、処理温度:  $60^\circ\text{C}$ 、処理時間:  $60$ 秒の条件でスプレー処理を施した後、このSPC材表面に残存しているりん酸鉄表面処理液を水道水により洗浄した。上記のように化成処理されたSPC材を、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン $2.4$ 重量%、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン $4.4$ 重量%(エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比 $=0.5:1$ )、およびメタノール $10$ 重量%を脱イオン水に溶解して調製した前処理液に浸漬し、取り出してこれにリンガーロールによる水切りを施し、これを到達板温が $80^\circ\text{C}$ になるように乾燥した。前記前処理液のpHは $8.3$ であった。

【0028】実施例2

前記方法により清浄化されたSPC材を、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン $9.4$ 重量%、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン $4.4$ 重量%(エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比 $=2:1$ )、およびメタノール $10$ 重量%を脱イオン水に溶解し、さらに酸性りん酸亜鉛水溶液によりpH $5.0$ に調整された前処理液に浸漬した後、これを引き上げて $1$ 分間

(5)

特開平9-241587

静置させ、次にこれを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0029】実施例3**

前記方法により清浄化されたEG材に、反応型クロメート剤（商標：ジnkロム-3367、日本バーカライジング（株）製、薬剤濃度：86g/リットル）を用い、処理温度：50℃、処理時間：10秒の条件においてスプレー処理を施し、処理面を水道水により洗浄した。上記のようにしてクロメート処理されたEG材を、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン14.1重量%、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン4.4重量%（エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比=3:1）、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解し、りん酸によりpH8.0に調整された前処理液に浸漬し、これを引き上げて20秒間静置させ、次にこれを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0030】実施例4**

前記方法により清浄化されたA1材の表面に、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン0.44重量%、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン0.41重量%（エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比=0.5:1）、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解し、H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>によりpH7.0に調整された前処理液を、No.3パーコートを用いて塗布し、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0031】実施例5**

前記方法により清浄化されたA1材をγ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン13.2重量%、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン4.1重量%（エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比=1.5:1）、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解し、H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>によりpH7.5に調整された前処理液に浸漬し、これを引き上げて1分間静置し、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0032】実施例6**

前記方法により清浄化されたSUS材の表面に、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン6.6重量%、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン2.1重量%（エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比=1.5:1）、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解し、HFによりpH6.0に調整された前処理液を、No.3パーコートを用いて塗布し、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0033】実施例7**

前記方法により清浄化されたSUS材を、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン9.4重量%、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキ

シシラン4.7重量%（エポキシ基の活性水素含有アミノ基に対する当量比=1:1）、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解し、H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>によりpH9.0に調整された前処理液に浸漬し、これを引き上げて1分間静置し、次にこれを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0034】比較例1**

実施例1と同様に清浄化およびりん酸処理されたSPC材を、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン12.0重量%、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解して調製された比較処理液に浸漬し、これを引き上げてリンガーロールにより水切りを施した後、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0035】比較例2**

実施例3と同様に清浄化および反応クロメート処理されたEG材を、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン18.0重量%、およびメタノール10.0重量%を脱イオン水に溶解して調製された比較処理液に浸漬し、これを引き上げて1分間静置し、次にこれを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0036】比較例3**

前記方法により清浄化されたA1材を、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン3.0重量%、およびメタノール10.0重量%を脱イオン水に溶解して調製された比較処理液に浸漬し、これを引き上げてリンガーロールによる水切りを施し、次にこれを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0037】比較例4**

前記方法により清浄化されたSUS材の表面に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5.0重量%、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解して調製された比較処理液を、No.3パーコートを用いて塗布し、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0038】比較例5**

前記方法により清浄化されたSUS材の表面に、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン12.1重量%、およびメタノール10重量%を脱イオン水に溶解して調製された比較処理液を、No.3パーコートを用いて塗布し、これを到達板温が80℃になるように乾燥した。

**【0039】テスト**

上記実施例1～7および比較例1～5により作製されたシランカップリング剤前処理金属材料を下記テストに供した。

**(1) 評価試験板の作製**

前処理された金属材料を、100mm×25mmのサイズにカットして2枚の供試片の先端の25mm×12.5mmの部分上に、2液型エポキシ接着剤AZ15（主剤）、HZ15（硬化剤）（ともに商標、チバガイギー社製）を、重量比AZ15:HZ15=100:30の割合に

(6)

特開平9-241587

9

10

混合して調製された接着剤を塗布し、乾燥した。接着剤の塗布された部分を重ね合わせてクリップで固定し、10日間室温で放置して接着供試片を作製した。この接着供試片に対し、下記のような初期、高温処理後、および高温処理後引っ張りせん断試験を行った。

【0040】(2) 初期の引っ張りせん断強度  
米倉製作所の万能材料試験機を用いて、接着供試片の初期接着強度（引っ張りせん断強度）を5回測定しその平均値を算出した。

【0041】(3) 高温処理後引っ張りせん断強度  
接着供試片を温度80℃の雰囲気中に10分放置した後、その引っ張りせん断強度を前記と同様に5回測定し、その平均値を算出した。

【0042】(4) 高温処理後の引っ張りせん断強度

(表1) テスト結果

項目 No.	金属材料	皮膜量 ( $\mu\text{m}^2$ )	初期引っ張り せん断強度 (1), ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	高温後引っ張り せん断強度 (2), ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	耐湿後引っ張り せん断強度 (4), ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
実 例	1 SPC	0.015	225	205	178
	2 SPC	0.84	230	210	189
	3 BG	1.96	235	208	195
	4 Al	0.01	232	199	177
	5 Al	2.08	230	203	181
	6 SUS	0.52	229	204	169
	7 SUS	1.70	240	212	151
比 較 例	1 SPC	0.18	230	183	113
	2 BG	2.16	227	178	134
	3 Al	0.05	226	189	106
	4 SUS	0.30	236	191	55
	5 SUS	0.76	232	194	72

(注) (2), ... 5回の測定結果の平均値

【0045】表1の結果から明らかなように、本発明の前処理剤組成物および前処理法により得られた前処理金属材料は、接着剤接着において初期の初期せん断強度はもちろんのこと、高温処理後や高温処理後のせん断強度がともに良好な結果を示していた。しかし、比較例1～5においては、得られた前処理供試片の高温処理後の引っ張りせん断試験が明瞭に不良であった。

接着供試片を温度45℃、相対湿度95%の雰囲気中に30日間放置した後、それから4時間以内にその引っ張りせん断強度を前記と同様に5回測定し、その平均値を求めた。

【0043】(5) 皮膜量

前記実施例および比較例の各々において形成された前処理アンダーコート層の皮膜量を下記のようにして測定した。前処理された供試片のアンダーコート層中のシリコン含有量を、蛍光X線法により測定し、この測定値と、使用されたシランカップリング剤の化学構造から、全皮膜重量を算出した。

【0044】上記テスト結果を表1に示す。

【表1】

【0046】

【発明の効果】本発明の接着耐久性増進用水性金属表面前処理剤組成物および前処理方法は、接着剤により接着された金属材料の、特に高温高温条件下における接着強度に著るしく増進させることができるものであって、近年の接着用途の多様化に対して要求されるスペックに、十分に対応して実用することができる。